

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月25日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/119551 A1

(51) 国際特許分類:

H01F 41/02 (2006.01)	C23C 10/30 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01)	C23C 10/52 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)	C23C 28/00 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)	H01F 1/053 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)	H01F 1/08 (2006.01)

廣田 晃一 (HIROTA, Koichi) [JP/JP]; 〒9158515 福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル 2階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056586

(22) 国際出願日: 2007年3月28日 (28.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-112358 2006年4月14日 (14.04.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 元 (NAKA-MURA, Hajime) [JP/JP]; 〒9158515 福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA, Takehisa) [JP/JP]; 〒9158515 福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RARE EARTH PERMANENT MAGNET MATERIAL

(54) 発明の名称: 希土類永久磁石材料の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a rare earth permanent magnet material which is characterized in that a sintered magnet body and a mixed powder are subjected to a heat treatment in vacuum or in an inert gas at a temperature not higher than the sintering temperature of the sintered body, while having the mixed powder present on the surface of the sintered magnet body, so that at least one of M and R² contained in the mixed powder is absorbed into the magnet body. The sintered magnet body has an R¹-Fe-B composition (wherein R¹ represents one or more elements selected from rare earth elements including Sc and Y), and the mixed powder is composed of a powder containing not less than 0.5% by mass of M (M represents one or more elements selected from Al, Cu and Zn) and having an average particle diameter of not more than 300 μm, and another powder containing not less than 30% by mass of a fluoride of R² (R² represents one or more elements selected from rare earth elements including Sc and Y) and having an average particle diameter of not more than 100 μm. This method enables to obtain a high-performance R-Fe-B sintered magnet wherein only a few Tb or Dy is used.

(57) 要約: R¹-Fe-B系組成 (R¹はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体に対し、M (MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上) を0.5質量%以上含有し且つ平均粒子径が300 μm以下の粉末と、R²のフッ化物 (R²はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) を30質量%以上含有し且つ平均粒子径が100 μm以下の粉末との混合粉体を当該焼結磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び当該混合粉体を当該磁石体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該混合粉体に含まれていたM及びR²の少なくとも1種を当該磁石体に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。本発明によれば、高性能で、且つTbあるいはDyの使用量の少ないR-Fe-B系焼結磁石を提供することができる。

WO 2007/119551 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

希土類永久磁石材料の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させたR-Fe-B系永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] Nd-Fe-B系永久磁石は、その優れた磁気特性のために、ますます用途が広がってきている。近年、環境問題への対応から家電をはじめ、産業機器、電気自動車、風力発電へ磁石の応用の幅が広がったことに伴い、Nd-Fe-B系磁石の高性能化が要求されている。
- [0003] 磁石の性能の指標として、残留磁束密度と保磁力の大きさを挙げることができる。Nd-Fe-B系焼結磁石の残留磁束密度増大は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の体積率増大と結晶配向度向上により達成され、これまでに種々のプロセスの改善が行われてきている。保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、Nd量を増やした組成合金を用いる、あるいは効果のある元素を添加する等、様々なアプローチがある中で、現在最も一般的な手法はDyやTbでNdの一部を置換した組成合金を用いることである。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物のNdをこれらの元素で置換することで、化合物の異方性磁界が増大し、保磁力も増大する。一方で、DyやTbによる置換は化合物の飽和磁気分極を減少させる。従って、上記手法で保磁力の増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。更に、TbやDyは高価な金属であるので、できるだけ使用量を減らすことが望ましい。
- [0004] Nd-Fe-B磁石は結晶粒界面で逆磁区の核が生成する外部磁界の大きさが保磁力となる。逆磁区の核生成には結晶粒界面の構造が強く影響しており、界面近傍における結晶構造の乱れが磁氣的な構造の乱れ、即ち結晶磁気異方性の低下を招き、逆磁区の生成を助長する。一般的には結晶界面から5nm程度の深さまでの磁氣的構造が保磁力の増大に寄与している、即ちこの領域では結晶磁気異方性が低下していると考えられているが、保磁力増大のための有効な組織形態を得ることは困難

であった。

[0005] なお、本発明に関連する従来技術としては、下記のもものが挙げられる。

特許文献1:特公平5-31807号公報

特許文献2:特開平5-21218号公報

非特許文献1:K. -D. Durst and H. Kronmuller, "THE COERCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUN NdFeB MAGNETS", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 68 (1987) 63-75

非特許文献2:K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets", Proceedings of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p. 257 (2000)

非特許文献3:町田憲一、川寄尚志、鈴木俊治、伊東正浩、堀川高志、"Nd-Fe-B系焼結磁石の粒界改質と磁気特性"、粉体粉末冶金協会講演概要集 平成16年度春季大会、p. 202

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、高性能で、且つTbあるいはDyの使用量の少ないR-Fe-B系焼結磁石(RはSc及びYを含む希土類元素から選ばれる2種以上)としての希土類永久磁石材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、Nd-Fe-B系焼結磁石に代表される R^1 -Fe-B系焼結磁石(R^1 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)に対し、Al、Cu、Znから選ばれる1種以上を主成分とする粉末と R^2 のフッ化物を主成分とする粉末との混合粉体を磁石表面近くの空間内に存在させた状態で、焼結温度よりも低い温度で加熱することにより、混合粉体に含まれていたM及び/又は R^2 が磁石体到高効率に吸

収され、結晶粒の界面近傍にのみMと R^2 を濃化させることで界面近傍の構造を改質し、結晶磁気異方性を回復あるいは増大させることで、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を増大できることを見出し、この発明を完成したものである。

[0008] 即ち、本発明は、以下の希土類永久磁石材料の製造方法を提供する。

請求項1:

R^1 -Fe-B系組成(R^1 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)からなる焼結磁石体に対し、M(MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を0.5質量%以上含有し且つ平均粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下の粉末と、 R^2 のフッ化物(R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を30質量%以上含有し且つ平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末との混合粉体を当該焼結磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び当該混合粉体を当該磁石体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該混合粉体に含まれていたM及び R^2 の少なくとも1種を当該磁石体に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項2:

上記混合粉体により処理される焼結磁石体の最小部の寸法が20mm以下である請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項3:

上記混合粉体の存在量が、焼結磁石体の表面から距離1mm以下の当該磁石体を取り囲む、空間内における平均的な占有率で10容積%以上である請求項1又は2記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項4:

上記焼結磁石体に対し、上記混合粉体の吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項1、2又は3記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項5:

M(MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を含有する粉末が、Mとその酸化物との混合物を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項6:

R^2 のフッ化物の R^2 に、Nd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種又は2種以上が10原子%以上含まれることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項7:

M(MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を0.5質量%以上含有し且つ平均粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下の粉末と、 R^2 のフッ化物(R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を30質量%以上含有し且つ平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末との混合粉体を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして供給することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項8:

焼結磁石体を上記混合粉体により処理する前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項9:

焼結磁石体を上記混合粉体により処理する前に、その表面をショットブラストで除去することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項10:

焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後又は時効処理後にアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項11:

焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後又は時効処理後に更に研削加工することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項12:

焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後、時効処理後、当該時効処理後のアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄後、又は上記時効処理後の研削加工後に、メッキ又は塗装することを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、高性能で、且つTbあるいはDyの使用量の少ないR-Fe-B系焼結磁石を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明は、高性能で、且つTbあるいはDyの使用量の少ないR-Fe-B系焼結磁石材料に関するものである。

ここで、R-Fe-B系焼結磁石体は、常法に従い、母合金を粗粉碎、微粉碎、成型、焼結させることにより得ることができる。

なお、本発明において、R及びR¹はいずれもSc及びYを含む希土類元素から選ばれるものであるが、Rは主に得られた磁石体に関して使用し、R¹は主に出発原料に関して用いる。

- [0011] この場合、母合金には、R¹、T、A、及び必要によりEを含有する。R¹はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、具体的にはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びLuが挙げられ、好ましくはNd、Pr、Dyを主体とする。これらSc及びYを含む希土類元素は合金全体の10～15原子%、特に12～15原子%であることが好ましく、更に好ましくはR¹中にNdとPrあるいはそのいずれか1種を全R¹に対して10原子%以上、特に50原子%以上含有することが好適である。TはFe及びCoから選ばれる1種又は2種で、Feは合金全体の50原子%以上、特に65原子%以上含有することが好ましい。Aはホウ素(B)及び炭素(C)から選ばれる1種又は2種で、Bは合金全体の2～15原子%、特に3～8原子%含有することが好ましい。EはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの中から選ばれる1種又は2種以上を0～11原子%、特に0.1～5原子%含有してもよい。残部は窒素(N)、酸素(O)、水素(H)等の不可避免的な不純物であり、通常それらの合計量は4原子%以下で

ある。

- [0012] 母合金は原料金属あるいは合金を真空あるいは不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいはストリップキャストにより鑄造することで得られる。また、本系合金の主相である $R_2^1Fe_{14}B$ 化合物組成に近い合金と焼結温度で液相助剤となる希土類に富む合金とを別々に作製し、粗粉碎後に秤量混合する、いわゆる2合金法も本発明には適用可能である。但し、主相組成に近い合金に対しては、鑄造時の冷却速度や合金組成に依存して初晶の $\alpha-Fe$ が残存し易く、 $R_2^1Fe_{14}B$ 化合物相の量を増やす目的で必要に応じて均質化処理を施す。その条件は真空あるいはAr雰囲気中にて700～1,200℃で1時間以上熱処理する。液相助剤となる希土類に富む合金については上記鑄造法のほかに、いわゆる液体急冷法やストリップキャスト法も適用できる。
- [0013] 上記合金は、通常0.05～3mm、特に0.05～1.5mmに粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより通常0.2～30 μm 、特に0.5～20 μm に微粉碎される。
- [0014] 微粉末は磁界中圧縮成型機で成型され、焼結炉に投入される。焼結は真空あるいは不活性ガス雰囲気中、通常900～1,250℃、特に1,000～1,100℃で行われる。得られた焼結磁石は、正方晶 $R_2^1Fe_{14}B$ 化合物を主相として60～99体積%、特に好ましくは80～98体積%含有し、残部は0.5～20体積%の希土類に富む相、0～10体積%のBに富む相、0.1～10体積%の希土類の酸化物及び不可避的不純物により生成した炭化物、窒化物、水酸化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物からなる。
- [0015] 得られた焼結ブロックは所定形状に研削加工することができる。本発明において磁石体に吸収されるM及び／又は R^2 は磁石体表面より供給されるため、磁石体が大きすぎる場合、本発明の効果を達成できなくなる。そのため、その形態をなす最小部の寸法が20mm以下、好ましくは0.2～10mmに加工された形状であることが好適である。また最大部の寸法は0.1～200mm、特に0.2～150mmとすることが好ましい。なお、その形状も適宜選定されるが、例えば板状や円筒状等の形状に加工、形

成することができる。

[0016] 次いで、上記焼結磁石体に対し、M(MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を0.5質量%以上含有し、且つ平均粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下の粉末と、 R^2 のフッ化物(R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を30質量%以上含有し、且つ平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末との混合粉体を磁石表面に存在させ、磁石と混合粉体を真空あるいはAr、He等の不活性ガス雰囲気中で焼結温度以下の温度にて熱処理する。この処理によりM及び／又は R^2 は磁石内に吸収される。この時、M単独で磁石表面に存在させた場合には効率的に磁石内に吸収されず、 R^2 のフッ化物との混合状態において効率的に吸収される。Mは主に粒界相を経由して磁石内に吸収され、その際に $R^1_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の界面構造を改質し、この結果、保磁力は増大する。この効果を十分に発現させるためには、MはAl、Cu、Znであり、これら単体の粉末や、合金粉末、更にはこれらとMn、Fe、Co、Ni、Si、Ti、Ag、Ga、B等との混合粉あるいは合金粉末を用いることができる。この場合、粉末に含まれるMは0.5質量%以上であり、好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、その上限は特に制限されず、100質量%とすることができ、また、95質量%以下、特に90質量%以下とすることができる。

[0017] 更に、Mを主成分とする粉末表面の10面積%以上を酸化物、炭化物、窒化物、水素化物の1種以上で覆われた粉末においても本発明の効果を達成することができる。この場合、本粉末は、上記Mと、その酸化物との混合物を含むことができ、Mの酸化物を含有させても本発明の効果を達成することができる。なお、Mの含有量は上記の通りであるが、Mの酸化物の含有量は、Mの0.1～50質量%である。

[0018] また、この粉末の粒径は小さいほど吸収効率が高くなるので、その平均粒子径は $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。その下限は特に制限されないが、 1nm 以上、特に 10nm 以上であることが好ましい。なお、本発明において、平均粒子径は、例えばレーザー回折法などによる粒度分布測定装置等を用いて質量平均値 D_{50} (即ち、累積質量が50%となるときの粒子径又はメジアン径)などとして求めることができる。

[0019] 同時に吸収される R^2 は、 $R^1_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒と粒界近傍で置換反応を起こすため、 R^1_2

Fe₁₄B結晶粒の結晶磁気異方性を低下させないような希土類元素が好ましい。従って、R²はSc及びYを含む希土類元素から選ばれるが、R²としてはPr、Nd、Tb、Dyの1種以上を主体とすることが好ましい。特に好ましくは、R²にこれらPr、Nd、Tb、Dyから選ばれる1種又は2種以上の元素が10原子%以上、より好ましくは20原子%以上、更に好ましくは40原子%以上含有し、100原子%含まれていてもよい。更に、磁石表面に存在させるR²のフッ化物は、好ましくはR²F₃であるが、これ以外のR²O_mF_n (m、nは任意の正数)や、金属元素によりR²の一部を置換したあるいは安定化されたもの等、本発明の効果を達成することができるR²とフッ素を含むフッ化物を指す。

- [0020] R²のフッ化物を含む粉末は、R²のフッ化物を30質量%以上、好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上含み、100質量%含んでも差し支えないが、この場合、この粉末に含まれるR²のフッ化物以外の粉粒物としては、Sc及びYを含む希土類元素の酸化物、水酸化物、ホウ化物等が挙げられる。
- [0021] また、このR²のフッ化物を含む粉末の平均粒子径は、100 μm以下であり、好ましくは50 μm以下、より好ましくは20 μm以下、更に好ましくは10 μm以下である。その下限は特に制限されないが、1nm以上、特に10nm以上とすることが好ましい。
- [0022] 上記Mを含有する粉末(P-1)とR²のフッ化物を含有する粉末(P-2)との混合粉体において、粉末(P-1)と粉末(P-2)との混合割合は、質量比としてP-1:P-2=1:99~90:10、特に1:99~40:60であることが好ましい。
- [0023] 磁石表面空間における混合粉体による占有率は高いほど吸収されるM及びR量が多くなるので、本発明における効果を達成させるために、上記占有率は、磁石表面から距離1mm以下の磁石体を取り囲む、空間内での平均的な値で10容積%以上、好ましくは40容積%以上である。なお、その上限は特に制限されないが、通常95容積%以下、特に90容積%以下である。
- [0024] 上記混合粉体を存在させる方法としては、例えば、上記混合粉体を水あるいは有機溶剤に分散させ、このスラリーに磁石体を浸した後に熱風や真空により乾燥させる、あるいは自然乾燥させる。この他にスプレーによる塗布等も可能である。いずれの具体的手法にせよ、非常に簡便に且つ大量に処理できることが特徴と言える。なお、スラリー中における上記混合粉体の含有量は、1~90質量%、特に5~70質量%と

することができる。

[0025] 上記のように、混合粉体を磁石体表面に存在させ、磁石体と粉末は真空あるいはAr、He等の不活性ガス雰囲気中で焼結温度以下の温度にて熱処理される。この場合、熱処理温度は、上記焼結体の焼結温度(T_s °Cと称する)以下であるが、好ましくは、($T_s - 10$)°C以下、特に($T_s - 20$)°C以下であることが好ましい。また、その下限は210°C以上、特に360°C以上であることが好ましい。熱処理時間は、熱処理温度により相違するが、1分～100時間、より好ましくは5分～50時間、更に好ましくは10分～20時間であることが好ましい。

[0026] 上記のように吸収処理を行った後、得られた焼結磁石体に対して時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、吸収処理温度未満、好ましくは200°C以上で吸収処理温度より10°C低い温度以下、更に好ましくは350°C以上で吸収処理温度より10°C低い温度以下であることが望ましい。また、その雰囲気は真空あるいはAr、He等の不活性ガス中であることが好ましい。時効処理の時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間、特に30分～2時間である。

[0027] なお、上述した焼結磁石体の研削加工時において、研削加工機の冷却液に水系のものを用いる、あるいは加工時に研削面が高温に曝される場合、被研削面に酸化膜が生じ易く、この酸化膜が付着物から磁石体への吸収反応を妨げることがある。このような場合には、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上を用いて洗浄する、あるいはショットブラストを施して、その酸化膜を除去することで適切な吸収処理ができる。即ち、上記の吸収処理を行う前に、所定形状に加工された焼結磁石体をアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄する、あるいは焼結磁石体の表面層をショットブラストで除去することができる。

[0028] また、吸収処理後、又は上記時効処理後、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄したり、更に研削加工を行うことができ、あるいは吸収処理後、時効処理後、上記洗浄後、研削加工後のいずれかにメッキあるいは塗装することができる。

[0029] なお、アルカリとしては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム

ム等、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等、有機溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を使用することができる。この場合、上記アルカリや酸は、磁石体を浸食しない適宜濃度の水溶液として使用することができる。

[0030] また、上記洗浄処理、ショットブラスト処理や研削処理、メッキ、塗装処理は常法に準じて行うことができる。

[0031] 以上のようにして得られた永久磁石材料は、高性能な永久磁石として用いることができる。

実施例

[0032] 以下、本発明の具体的態様について実施例及び比較例をもって詳述するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。なお、下記例で、フッ化ネオジム等による磁石表面空間の占有率(存在率)は、粉末処理後の磁石における寸法変化、質量増と粉末物質の真密度より算出した。

[0033] [実施例1]

純度99質量%以上のNd、Al、Fe、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが14.0原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Bが5.8原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

[0034] 続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.7 μm に微粉砕した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060℃で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより50×20×厚み2mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0035] 続いて、アルミニウム偏平粉(100-x)gとフッ化ネオジムxg(x=0, 25, 50, 75, 100)をエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間

浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは $3.5\mu\text{m}$ 、平均径は $36\mu\text{m}$ であり、フッ化ネオジム粉末の平均粒子径は $2.4\mu\text{m}$ であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が平均 $13\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は40～45容積%であった。

[0036] アルミニウム偏平粉とフッ化ネオジム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で8時間という条件で吸収処理を施し、更に 500°C で1時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体を得た。 $x=0$ 及び100は比較例であり、 $x=25$, 50, 75をそれぞれM1-1, M1-2, M1-3と称し、 $x=0$, 100をそれぞれP1-1, P1-2と称する。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP1-3と称する。

[0037] 磁石体M1-1～3及びP1-1～3の磁気特性を表1に示した。アルミニウム偏平粉のみのP1-1とフッ化ネオジムのみのP1-2の保磁力は、熱処理のみを施したP1-3の保磁力とほぼ同値であるのに対して、本発明による磁石体M1-1～3は 84kAm 以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は 11mT 以下であった。

[0038] [表1]

		$B_r[\text{T}]$	$H_c[\text{kAm}^{-1}]$	$(\text{BH})_{\text{max}}[\text{kJ}/\text{m}^3]$
実施例	M1-1	1.420	1082	390
	M1-2	1.424	1090	392
	M1-3	1.424	1003	394
比較例	P1-1	1.422	922	390
	P1-2	1.426	918	393
	P1-3	1.431	919	397

[0039] [実施例2]

純度99質量%以上のNd、Al、Feメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが13.5原子%、Alが0.5原子%、Bが6.0原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて 0.11MPa の水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら 500°C まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末(合金粉末A)とした。

- [0040] これとは別に、純度99質量%以上のNd、Dy、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鑄造して、Ndが20原子%、Dyが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部からなるインゴットを得た。この合金は窒素雰囲気中、ジョークラッシャーとブラウンミルを用いて粉砕した後、篩にかけて、50メッシュ以下の粗粉末(合金粉末B)とした。
- [0041] 上記2種の粉末を、質量分率で合金粉末A:合金粉末B=90:10となるように秤量してから、Vミキサーにより30分間混合し、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 $4.7\mu\text{m}$ の微粉末とした。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、 $1,060^\circ\text{C}$ で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $40\times 12\times$ 厚み4mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。
- [0042] 続いて、アルミニウム偏平粉 $x\text{g}$ とフッ化テルビウム $(100-x)\text{g}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$)をエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは $3.5\mu\text{m}$ 、平均径は $36\mu\text{m}$ であり、フッ化テルビウム粉末の平均粒子径は $1.6\mu\text{m}$ であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が平均 $15\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は40~50容積%であった。
- [0043] アルミニウム偏平粉とフッ化テルビウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で20時間という条件で吸収処理を施し、更に 510°C で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。 $x=0$ は比較例であり、 $x=0.5, 1, 1.5, 2$ をそれぞれM2-1, M2-2, M2-3, M2-4と称し、 $x=0$ をP2-1と称する。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP2-2と称する。
- [0044] 磁石体M2-1~4及びP2-1~2の磁気特性を表2に示した。フッ化テルビウムのみP2-1はP2-2と比較して390kAm高い保磁力を示しているのに対して、本発明による磁石体M2-1~4は443kAm以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は12mT以下であった。

[0045] [表2]

		B_r [T]	H_c [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例	M2-1	1.405	1528	382
	M2-2	1.403	1576	380
	M2-3	1.403	1544	381
	M2-4	1.401	1501	380
比較例	P2-1	1.405	1448	382
	P2-2	1.402	1058	380

[0046] [実施例3]

純度99質量%以上のNd、Pr、Al、Feメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが12.5原子%、Prが1.5原子%、Alが0.5原子%、Bが5.8原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金に室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

[0047] 続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.4 μ mに微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060℃で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより50×50×厚み8mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0048] 続いて、銅粉(100-x)gとフッ化ディスプロシウムxg(x=0, 25, 50, 75, 100)を純水100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、銅粉の平均粒子径は15 μ mであり、フッ化ディスプロシウム粉末の平均粒子径は1.6 μ mであった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が平均42 μ mの空間を取り囲んでおり、その占有率は45～55容積%であった。

[0049] 銅粉とフッ化ディスプロシウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中850℃で12時間という条件で吸収処理を施し、更に535℃で1時間時効処理して急冷する

ことで、磁石体を得た。 $x=0$ 及び100は比較例であり、 $x=25, 50, 75$ をそれぞれM3-1, M3-2, M3-3と称し、 $x=0, 100$ をそれぞれP3-1, P3-2と称する。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP3-3と称する。

[0050] 磁石体M3-1～3及びP3-1～3の磁気特性を表3に示した。銅粉のみのP3-1の保磁力は、熱処理のみを施したP3-3の保磁力とほぼ同値であった。フッ化ディスプレイシウムのみP3-2はP3-3と比較して175kAm高い保磁力を示しているのに対して、本発明による磁石体M3-1～3は247kAm以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は18mT以下であった。

[0051] [表3]

		B_r [T]	H_c [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例	M3-1	1.412	1225	386
	M3-2	1.411	1249	385
	M3-3	1.407	1218	382
比較例	P3-1	1.418	947	390
	P3-2	1.406	1146	381
	P3-3	1.425	971	394

[0052] [実施例4]

純度99質量%以上のNd、Al、Feメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが13.5原子%、Alが0.5原子%、Bが6.0原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末(合金粉末C)とした。

[0053] これとは別に、純度99質量%以上のNd、Dy、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鑄造して、Ndが20原子%、Dyが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部からなるインゴットを得た。この合金は窒素雰囲気中、ジョークラッシャーとブラウンミルを用いて粉砕した後、篩にかけて、50メッシュ以下の粗粉末(合金粉末D)とし

た。

[0054] 上記2種の粉末を、質量分率で合金粉末C:合金粉末D=90:10となるように秤量してから、Vミキサーにより30分間混合し、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 $4.7\mu\text{m}$ の微粉末とした。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下 15kOe の磁界中で配向させながら、約 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、 $1,060^\circ\text{C}$ で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $40\times 12\times$ 厚み 4mm 寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0055] 続いて、アルミニウム偏平粉 $(50-x)\text{g}$ 、銅粉 $x\text{g}$ とフッ化ネオジム 50g ($x=0, 25, 50$)をエタノール 100g と混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは $3.5\mu\text{m}$ 、平均径は $36\mu\text{m}$ 、銅粉末の平均粒子径は $15\mu\text{m}$ であり、フッ化ネオジム粉末の平均粒子径は $2.4\mu\text{m}$ であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が平均 $62\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は30~40容積%であった。

[0056] アルミニウム偏平粉、銅粉とフッ化ネオジム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で10時間という条件で吸収処理を施し、更に 500°C で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。 $x=0, 25, 50$ をそれぞれM4-1, M4-2, M4-3と称する。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP4-1と称する。

[0057] 磁石体M4-1~3及びP4-1の磁気特性を表4に示した。本発明による磁石体M4-1~3は熱処理のみを施したP4-1の保磁力に対して 152kAm 以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は 12mT 以下であった。

[0058] [表4]

		$B_r[\text{T}]$	$H_J[\text{kAm}^{-1}]$	$(BH)_{\max}[\text{kJ}/\text{m}^3]$
実施例	M4-1	1.403	1202	381
	M4-2	1.404	1218	381
	M4-3	1.405	1210	382
比較例	P4-1	1.415	1050	388

[0059] [実施例5]

純度99質量%以上のNd、Al、Fe、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが14.0原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Bが5.8原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

[0060] 続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.7 μm に微粉砕した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気での焼結炉内に投入し、1,060℃で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより50×20×厚み4mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0061] 続いて、亜鉛粉(100-x)gとフッ化ディスプロシウムxg(x=0, 25, 50, 75, 100)をエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、亜鉛粉の平均粒子径は20 μm であり、フッ化ディスプロシウム粉末の平均粒子径は1.6 μm であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が平均32 μm の空間を取り囲んでおり、その占有率は40～45容積%であった。

[0062] 亜鉛粉とフッ化ディスプロシウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中850℃で10時間という条件で吸収処理を施し、更に520℃で1時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体を得た。x=0及び100は比較例であり、x=25, 50, 75をそれぞれM5-1, M5-2, M5-3と称し、x=0, 100をそれぞれP5-1, P5-2と称する。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP5-3と称する。

[0063] 磁石体M5-1～3及びP5-1～3の磁気特性を表5に示した。亜鉛粉のみのP5-1の保磁力は、熱処理のみを施したP5-3の保磁力とほぼ同値であった。フッ化ディスプロシウムのみのP5-2はP5-3と比較して378kAm高い保磁力を示してい

るのに対して、本発明による磁石体M5-1~3は474kAm以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は23mTであった。

[0064] [表5]

		B_r [T]	H_c [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例	M5-1	1.408	1472	383
	M5-2	1.415	1401	388
	M5-3	1.422	1393	392
比較例	P5-1	1.402	891	380
	P5-2	1.426	1297	394
	P5-3	1.431	919	397

[0065] [実施例6]

純度99質量%以上のNd、Pr、Al、Fe、Cu、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが11.5原子%、Prが2.0原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、E(Cu、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W)が0.5原子%、Bが5.8原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金に室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

[0066] 続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.7 μ mに微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気での焼結炉内に投入し、1,060℃で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより5×5×厚み2.5mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、クエン酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0067] 続いて、アルミニウム偏平粉70gとフッ化ネオジム30gをエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは3.5 μ m、平均径は36 μ mであり、フッ化ネオジム粉末の平均粒子径は2.4 μ mであった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合

粉末は磁石の表面からの距離が平均 $35\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は35～45容積%であった。

[0068] アルミニウム偏平粉とフッ化ネオジム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で8時間という条件で吸収処理を施し、更に $470\sim 520^{\circ}\text{C}$ で1時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体を得た。これらの磁石体を添加元素がE=Cu、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの順に磁石体M6-1～15と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体も作製した。これらも同様にP6-1～15と称する。

[0069] 磁石体M6-1～15及びP6-1～15の磁気特性を表6に示した。本発明による磁石体M6-1～15は、熱処理のみを施したP6-1～15の保磁力に対して同一添加元素で比較して 47kAm 以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は 29mT 以下であった。

[0070] [表6]

		B_r [T]	H_c [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例	M6-1	1.400	1082	379
	M6-2	1.388	1019	373
	M6-3	1.390	1027	373
	M6-4	1.389	1050	373
	M6-5	1.382	1066	369
	M6-6	1.380	1003	369
	M6-7	1.378	995	368
	M6-8	1.398	1178	378
	M6-9	1.400	1090	379
	M6-10	1.387	1050	372
	M6-11	1.372	1027	365
	M6-12	1.382	1042	369
	M6-13	1.372	1035	364
	M6-14	1.378	1003	367
	M6-15	1.384	987	370
比較例	P6-1	1.405	1003	383
	P6-2	1.398	947	379
	P6-3	1.396	971	378
	P6-4	1.401	995	380
	P6-5	1.389	1019	374
	P6-6	1.390	931	375
	P6-7	1.385	931	372
	P6-8	1.403	1066	381
	P6-9	1.407	995	384
	P6-10	1.399	971	380
	P6-11	1.395	955	377
	P6-12	1.395	979	377
	P6-13	1.401	971	381
	P6-14	1.388	939	373
	P6-15	1.391	923	375

[0071] [実施例7]

実施例2と同様な組成及び作製法で焼結体ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより40×12×厚み4mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

[0072] 続いて、アルミニウム偏平粉1gとフッ化テルビウム99gをエタノール100gと混合した

混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは $3.5\mu\text{m}$ 、平均径は $36\mu\text{m}$ であり、フッ化テルビウム粉末の平均粒子径は $1.6\mu\text{m}$ であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が $8\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は45容積%であった。

- [0073] アルミニウム偏平粉とフッ化テルビウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で20時間という条件で吸収処理を施し、更に 510°C で1時間時効処理して急冷した。この磁石体に対して、アルカリ溶液で洗浄した後、酸洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。この本発明の磁石体を磁石体M7と称する。

磁石体M7の磁気特性を表7に示した。吸収処理後に洗浄していないM2と比較して、吸収処理後に洗浄工程を加えても、高い磁気特性を示すことがわかる。

- [0074] [表7]

		$B_r[\text{T}]$	$H_c[\text{kAm}^{-1}]$	$(\text{BH})_{\text{max}}[\text{kJ}/\text{m}^3]$
実施例	M7	1.403	1576	380

- [0075] [実施例8及び9]

実施例2と同様な組成及び作製法で焼結体ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $40\times 12\times$ 厚み 4mm 寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

- [0076] 続いて、アルミニウム偏平粉 1g とフッ化テルビウム 99g をエタノール 100g と混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、アルミニウム偏平粉の平均厚さは $3.5\mu\text{m}$ 、平均径は $36\mu\text{m}$ であり、フッ化テルビウム粉末の平均粒子径は $1.6\mu\text{m}$ であった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥させた。この時、混合粉末は磁石の表面からの距離が $9\mu\text{m}$ の空間を取り囲んでおり、その占有率は45容積%であった。

- [0077] アルミニウム偏平粉とフッ化テルビウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中 800°C で20時間という条件で吸収処理を施し、更に 510°C で1時間時効処理して急冷した。この磁石体に対して、外周刃切断機により $10\times 5\times$ 厚み 4mm 寸法に研削

加工した。この本発明の磁石体をM8と称する。この磁石体に更に電気銅／ニッケルメッキを施し、本発明の磁石体M9を得た。

[0078] 磁石体M8及びM9の磁気特性を表8に示した。吸収処理後に加工、メッキ処理を施した磁石においても、それらの処理を施していないM2と同等な磁気特性が得られていることがわかる。

[0079] [表8]

		B_r [T]	H_c [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例	M8	1. 400	1573	379
	M9	1. 401	1574	378

請求の範囲

- [1] R^1 -Fe-B系組成 (R^1 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)からなる焼結磁石体に対し、M (MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を0.5質量%以上含有し且つ平均粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下の粉末と、 R^2 のフッ化物 (R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を30質量%以上含有し且つ平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末との混合粉体を当該焼結磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び当該混合粉体を当該磁石体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該混合粉体に含まれていたM及び R^2 の少なくとも1種を当該磁石体に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。
- [2] 上記混合粉体により処理される焼結磁石体の最小部の寸法が20mm以下である請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [3] 上記混合粉体の存在量が、焼結磁石体の表面から距離1mm以下の当該磁石体を取り囲む、空間内における平均的な占有率で10容積%以上である請求項1又は2記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [4] 上記焼結磁石体に対し、上記混合粉体の吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項1、2又は3記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [5] M (MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を含有する粉末が、Mとその酸化物との混合物を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [6] R^2 のフッ化物の R^2 に、Nd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種又は2種以上が10原子%以上含まれることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [7] M (MはAl、Cu、Znから選ばれる1種又は2種以上)を0.5質量%以上含有し且つ平均粒子径が $300\mu\text{m}$ 以下の粉末と、 R^2 のフッ化物 (R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を30質量%以上含有し且つ平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の粉末との混合粉体を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして供給することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料

の製造方法。

- [8] 焼結磁石体を上記混合粉体により処理する前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [9] 焼結磁石体を上記混合粉体により処理する前に、その表面をショットブラストで除去することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [10] 焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後又は時効処理後にアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄することを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [11] 焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後又は時効処理後に更に研削加工することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [12] 焼結磁石体を上記混合粉体による吸収処理後、時効処理後、当該時効処理後のアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄後、又は上記時効処理後の研削加工後に、メッキ又は塗装することを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C23C10/30(2006.01)i, C23C10/52(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F41/02, B22F3/24, C21D6/00, C22C33/02, C22C38/00, C23C10/30, C23C10/52, C23C28/00, H01F1/053, H01F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-244011 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 02 September, 1994 (02.09.94), Claims (Family: none)	1-12
P, A	WO 2006/043348 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 April, 2006 (27.04.06), Claims (Family: none)	1-12
A	JP 1-117303 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 10 May, 1989 (10.05.89), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2007 (11.06.07)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2007 (19.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-49865 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims & WO 2006/003882 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i,
C22C38/00(2006.01)i, C23C10/30(2006.01)i, C23C10/52(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i,
H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02, B22F3/24, C21D6/00, C22C33/02, C22C38/00, C23C10/30, C23C10/52, C23C28/00, H01F1/053,
H01F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-244011 A (住友特殊金属株式会社) 1994. 09.02, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12
PA	WO 2006/043348 A1 (信越化学工業株式会社) 2 006.04.27, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 1-117303 A (太陽誘電株式会社) 1989.05. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.2007

国際調査報告の発送日

19.06.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5R

8835

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2006-49865 A (信越化学工業株式会社) 2006.02.16, 【特許請求の範囲】 & WO 2006/003882 A1	1-12